

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-158869

(43)Date of publication of application : 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C23F 3/06

(21)Application number : 08-330159

(71)Applicant : NIPPON HYOMEN KAGAKU KK

(22)Date of filing : 27.11.1996

(72)Inventor : SATO TAKAAKI
YASUDA SATOSHI

(54) CHEMICAL POLISHING LIQUID FOR IRON-NICKEL ALLOY OR IRON-NICKEL-COBALT ALLOY AND CHEMICAL POLISHING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical polishing liquid which does not generate harmful gases, such as NOx gases and does not contain fluorine and harmful materials to adversely affect a waste water treatment by incorporating sulfuric acid of a high concn. not conceivable with hydrogen peroxide hitherto.

SOLUTION: This chemical polishing liquid contains 85 to 200g/l hydrogen peroxide and 100 to 830g/l sulfuric acid as components. More preferably, the chemical polishing liquid contains 0.01 to 50g/l ≥ 1 kinds selected from a group consisting of A) cationic, nonionic and amphoteric surfactants, B) alcohols or ethers, C) org. acids or their compds. An iron-nickel-base alloy or iron-nickelcobalt alloy is treated at 20 to 60° C treatment temp. and for 10 seconds to 10 minutes treatment time by using such chemical polishing liquid. As a result, the chemical polishing is made possible in the treatment time substantially the same as heretofore and further, the brightness and smoothness nearly equal to heretofore are obtainable by adding a brightness intensifying agent to the liquid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy which contains a hydrogen peroxide 85 - 200 g/l, and a 100-830g [/l.] sulfuric acid as a component, or an iron-nickel-cobalt system alloy.

[Claim 2] Chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy which indicates one or more sorts of the following (A), (B), and (C) as a gloss reinforcement to claim 1 which carries out 0.01-50 g/l content, or an iron-nickel-cobalt system alloy.

(A) One or more sorts of the surfactant chosen from a cation system, the Nonion system, and both sexes.

(B) One or more sorts of alcohols or ether.

(C) One or more sorts of an organic acid or its compound.

[Claim 3] The chemical-polishing approach which uses the chemical-polishing liquid of claim 1, the iron-nickel system alloy of 2, or an iron-nickel-cobalt system alloy, and is characterized for an iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy by the processing temperature of 20-60 degrees C, and processing for processing-time 10-second - 10 minutes.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention uses as a principal component the hydrogen peroxide and sulfuric acid which can give the iron-nickel system alloy represented by 42 alloys and the iron-nickel-cobalt system alloy represented by cobalt to a glossy surface with smooth nature, and it is related with the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach which are characterized by containing a gloss reinforcement. An iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy is widely used for the lead frame material and the semiconductor device ingredient of electronic parts. When processing and manufacturing from a material as electronic parts, in order that weld flash, a surface dry area, etc. may occur at the time of machining of rolling, cutting, punching, etc. and the scale may generate these alloys in heat treatment at the time of glass sealing, poor adhesion and a functional fall produce them in plating of a back process, bonding, a resin seal, etc. For this reason, although electrolytic polishing which uses mechanical polishing, such as buffing and barrel finishing, or the electric dissolution as pretreatment of the back process of these is performed, to the complicated article, the small article, or the article that is easy to deform of a configuration, application is difficult and productivity also falls remarkably. Therefore, as pretreatment, chemical polishing was mainly used, and the scale was removed, and weld flash was removed, and the glossy smooth side is made.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as chemical-polishing liquid of an iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy, the mixed liquor (JP,60-190581,A) of the mixed liquor (JP,53-47335,A) of a hydrochloric acid, a nitric acid, and a tartaric acid, an acetic acid, a nitric acid, and phosphoric acid is proposed. However, with the mixed liquor containing these nitric acids, since harmful NOx gas occurred, it was what a problem is in work environment nature and cannot grind these alloys to good gloss. The chemical dissolution art (JP,59-2748,B) which, on the other hand, contains the chemical solution (JP,53-32768,B) characterized by selenium compound content and a hydrogen peroxide, fluoric acid, and/or heavy fluoric acid ion in a hydrogen peroxide, an organic acid, or an inorganic acid as processing liquid using a hydrogen peroxide is proposed. However, with these processing liquid, neither a strong toxic selenium compound nor the severe fluorine of wastewater regulation is contained, and it was not desirable on activity insurance and waste water treatment.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention does not have generating of harmful gas, such as NOx gas, for the purpose of the improvement of the work environment which are these conventional chemical-polishing liquid and the fault of the chemical-polishing approach, and waste-water-treatment nature, and the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach of of the iron-nickel system alloy or iron-nickel-cobalt system alloy which does not contain the fluorine which has a bad influence on waste water treatment, and deleterious material are offered. Furthermore, the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach of giving a uniform glossy surface to the front face of an iron-nickel system alloy or an

iron-nickel-cobalt system alloy, and making a smooth side are offered.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons set to chemical polishing of an iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy. The result of wholeheartedly research of the environment-friendly chemical-polishing agent and the chemical-polishing approach which do not contain the nitric acid which has a bad influence on work environment or wastewater, fluoric acid, fluoride, a selenium compound, etc., By containing the sulfuric acid of the high concentration which is not considered by the former in a hydrogen peroxide, it found out that glossiness almost equivalent to the former and smooth nature were obtained by finding out that chemical polishing can be carried out in the processing time which is hardly different from the former, and adding a gloss reinforcement further.

[0005] That is, the chemical-polishing liquid concerning this invention is the chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy which consists of mixed liquor which makes a fundamental component a hydrogen peroxide 85 – 200 g/l, and a sulfuric acid 100 – 830 g/l, or an iron-nickel-cobalt system alloy. Preferably, 0.01–50 g/l content of the one or more sorts of the following (A), (B), and (C) is carried out as a gloss reinforcement. Furthermore, it is characterized by carrying out chemical polishing in 10 seconds – processing temperature [of 20–60 degrees C], and processing-time 10 minutes as the chemical-polishing approach.

(A) One or more sorts of the surfactant chosen from a cation system, the Nonion system, and both sexes.

(B) One or more sorts of alcohols or ether.

(C) One or more sorts of an organic acid or a compound.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The candidate for application of this invention is chemical polishing of an iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy. An iron-nickel system alloy or an iron-nickel-cobalt system alloy is limited to the ingredient which does not contain the chromium more than the usually contained amount of impurities here. Although other metals may be contained, it is below the desirable usual impurity level.

[0007] The constituent, the amount of active principles, and the chemical-polishing approach of the chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy of this invention or an iron-nickel-cobalt system alloy are explained. A hydrogen peroxide is 100 – 150 g/l desirable still more preferably [g //l. / 85–200]. 100 – 830 g/l is desirable still more desirable, and a sulfuric acid is 300 – 700 g/l. In less than 85 g/l of hydrogen peroxides, it will separate from a gloss polish field completely, and becomes a mat result. Moreover, if 200 g/l is exceeded, there will be much spontaneous decomposition of a hydrogen peroxide and it will serve as unstable polish liquid. In less than 100 g/l of sulfuric acids, the amount of dissolutions increases and glossiness falls. Moreover, if 830 g/l is exceeded, the stability of a hydrogen peroxide will fall. In addition, it is as having said above that it did not hit on an idea at all conventionally to use a sulfuric acid by high concentration in this way.

[0008] Although a gloss reinforcement is not indispensable, depending on the combination of the abrasive materials-ed made into an object, and a gloss reinforcement, effectiveness is expectable. For example, although a number of gloss reinforcements restricted with the iron-nickel system alloy were effective so that the following examples might describe, it turned out that more gloss reinforcements act effectively in the case of an iron-nickel-cobalt system alloy. 0.01 – 50 g/l is desirable still more desirable, and the content of a gloss reinforcement is 0.1 – 30 g/l. In less than 0.01 g/l of gloss reinforcements, if effectiveness is inferior to gloss-ization and 50 g/l is exceeded, a pinhole will occur and smooth nature will fall. 20–60 degrees C is desirable still more desirable, and the processing temperature of chemical polishing is 30–50 degrees C. At less than 20 degrees C, it is hard to acquire gloss with it, and if it exceeds 60 degrees C, the stability of a hydrogen peroxide will fall. [a slow polish rate and] [good] 10 seconds – 10 minutes are desirable still more desirable, and the processing time is 30 seconds – 5 minutes. In less than 10 seconds, a polish rate is slow and it is hard to acquire good gloss, and if it exceeds 10 minutes, a dry area and glossiness will fall [a front face].

[0009] In [surfactant (A)] this invention, the following can be used as a surfactant (A). As a

cation system surface active agent, the 4th class ammoniumchloride, such as alkyl trimethylammonium chloride, such as octadecyl trimethylammonium chloride, dodecyl trimethylammonium chloride, hexadecyl trimethylammonium chloride, and perfluoroalkyl trimethylammonium chloride, and dialkyl dimethylammonium chloride, etc. is mentioned.

[0010] As an Nonion system surface active agent, a polyoxyethylene lauryl amine, Polyoxyethylene alkylamine, such as a polyoxyethylene stearyl amine The polyoxyethylene oleyl ether, the polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene stearylether Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, such as the polyoxyethylene nonylphenyl ether and polyoxyethylene octyl phenyl ether Polyoxyethylene mono-laurate, polyoxyethylene monostearate, Polyoxyethylene fatty acid ester, such as polyoxyethylene monooleate Sorbitan ester, such as sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, and sorbitan monostearate, polyoxyethylene oxypropylene block polymer, etc. are mentioned.

[0011] As an amphoteric surface active agent, a dimethyl alkyl betaine mold, an alkyl glycine mold, an amide betaine mold, and an imidazoline mold are mentioned.

[0012] As alcohols (B) which can be used by [alcohol or ether (B)] this invention Aliphatic series monohydric alcohol, such as a methanol, ethanol, propanol, 2-propanol, and 1-butanol, Aliphatic series dihydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, and a butylene glycol, Aliphatic series trihydric alcohol, such as a glycerol, a phenol, a xylenol, Aromatic series oxidation alcohol, such as aromatic series trihydric alcohol, such as aromatic series monohydric alcohol, such as cresol, a catechol, resorcinol, and a hydroquinone, and pyrogallol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and polyvinyl alcohol are mentioned. As ether, ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as the ethylene glycol monopropyl ether and ethylene glycol monobutyl ether Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monomethyl ether and the propylene glycol monoethyl ether The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene-glycol monoalkyl ether, such as the diethylene-glycol monobutyl ether Dipropylene glycol monomethyl ether, the dipropylene glycol monoethyl ether, Dipropylene glycol monoalkyl ether, such as the dipropylene glycol monobutyl ether, the triethylene glycol monomethyl ether, tripropylene glycol monomethyl ether, etc. are mentioned.

[0013] As the organic acid which can be used by [organic-acid or its compound (C)] this invention, or its compound (C) Formic acid, an acetic acid, a propionic acid, n-butanoic acid, ISO-butanoic acid, a valeric acid, an isovaleric acid, Aliphatic series monocarboxylic acid and these compounds, such as an acrylic acid, 3-butene acid, and a methacrylic acid, Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a DARUTARU acid, an adipic acid, a pimelic acid, Aliphatic series dicarboxylic acid and these compounds, such as a suberic acid, a maleic acid, and a fumaric acid, A glycolic acid, a lactic acid, 2-hydroxybutyric acid, a glyceric acid, a malic acid, Aliphatic series hydroxy acid and the compounds of those, such as a tartaric acid and a citric acid, Aromatic carboxylic acid and these compounds, such as a benzoic acid, a phthalic acid, and isophthalic acid, Aromatic series hydroxycarboxylic acid and these compounds, such as a hydroxybenzoic acid, a salicylic acid, and a gallic acid, Aromatic series sulfonic acids and these compounds, such as aliphatic series sulfonic acids, such as methansulfonic acid and ethane sulfonic acid, and this compound, benzenesulfonic acid, toluenesulfonic acid, and phenolsulfonic acid, are mentioned.

[0014] as for the chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy of [operation of invention] this invention, or an iron-nickel-cobalt system alloy, it is smooth by the specific effectiveness according to this at the description to use the sulfuric acid which is a fundamental component by high concentration in these alloy front faces -- a certain glossy surface is made. furthermore, the chemical-polishing liquid of this invention uses the high concentration of a sulfuric acid, and characteristic viscosity for a detail, and the alternative dissolution of the component metal of these alloys controls it in it by smoothing and control of the diffusion mold which is made to gloss-ize and is produced from this viscosity -- having -- the uniform dissolution -- ** -- ***** -- gloss-izing -- it is presumed that it graduates. It is presumed that it raises glossiness and smooth nature further by dissolving micro heights preferentially, a gloss reinforcement controlling the dissolution of the micro crevice on the front face of an alloy according to the adsorption depressant action on these front faces of an alloy or the thickening-

ized operation to chemical-polishing liquid while adjusting the dissolution rate of an alloy content further.

[0015] The fundamental component of the chemical-polishing liquid of the iron-nickel system alloy of this invention or an iron-nickel-cobalt system alloy is the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach of improving the work environment and waste-water-treatment nature which a hydrogen peroxide and a sulfuric acid are consisted of, harmful gas, such as NO_x gas, hydrogen chloride gas, and hydrogen fluoride gas, does not generate at the time of a chemical-polishing activity, and the fluorine which receives wastewater regulation, and deleterious material do not contain.

[0016]

[Example] Hereafter, although the effectiveness of this invention is explained about an example and the example of a comparison, it is not limited to this.

42 alloy plate which are the electronic parts made from covar which are examples 1-10, example 1 of comparison - 4 iron-nickel-cobalt alloys, and an iron nickel alloy is used for a test piece, beforehand, alkaline degreasing and after rinsing, it is immersed on condition that the processing temperature shown in Table -1, and the processing time in the chemical-polishing liquid of the various presentations which consist of the sulfuric acid and hydrogen peroxide of this invention shown in Table -1, and is made to rinse and dry in it, and the visual judgment of the surface gloss is carried out.

[0017]

[Table 1]

表-1

例	条件・ 組成 結果 番号	浴 組 成		温 度 (℃)	時 間 (秒)	評 価 結 果	
		過酸化水素 (g/l)	硫 酸 (g/l)			コバール	42アロイ
実 施 例	1	85	100	45	30	○	○
	2	165	135	45	30	◎	○
	3	135	325	20	30	○	△
	4	135	325	45	30	◎	○
	5	135	325	60	30	◎	○
	6	115	510	45	10	△	○
	7	115	510	45	30	○	◎
	8	115	510	45	120	○	◎
	9	185	680	45	30	◎	◎
	10	200	830	45	30	◎	◎
比 較 例	1	60	100	45	30	×	×
	2	85	70	45	30	×	×
	3	230	50	45	30	×	×
	4	85	850	45	30	△	△

評価基準 [◎: 平滑かつ良好光沢、○: 良好光沢、△: 半光沢、×: 無光沢]

[0018] The electronic parts of five to examples 11-19 and example of comparison 9 covar and

42 alloy plate are used for a test piece, beforehand, alkaline degreasing and after rinsing, at 45 degrees C, it is immersed for 30 seconds, and it rinses, the various presentation liquid of the gloss reinforcement addition existence of this invention shown in Table -2 is dried, and the visual judgment of the surface gloss is carried out. An evaluation result is shown in Table -3.

[0019]

[Table 2]

表-2

(単位: g/l)

組成成分 例 組成 番号	実 施 例									比 較 例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
過酸化水素	95	95	95	95	95	95	95	95	95	55	55	55	220	220
硫酸	110	110	110	110	110	110	110	110	110	65	65	65	850	850
ノニオン系界面活性剤 *1)		10									10			
カチオン系界面活性剤 *2)			5					5						
プロピレングリコール				15					15					
フェノール					1			1						1
リンゴ酸						30						30		
アクリル酸							5		5					

* 1) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (三洋化成工業株式会社製ノニポール95)

* 2) ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (日本油脂株式会社製カチオンPB-40)

[0020]

[Table 3]

表-3

試験片 組成 番号	実 施 例									比 較 例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
コパール	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	△	△
42アロイ	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	×	×	×	△	△

評価基準 [◎: 平滑かつ良好光沢、○: 良好光沢、△: 半光沢、×: 無光沢]

[0021]

[Effect of the Invention] the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach of the iron-nickel system alloy concerning this invention or an iron-nickel-cobalt system alloy show the chemical-polishing effectiveness which was markedly alike and was excellent compared with the example of a comparison, and give good glossiness and smooth nature to these alloys. Moreover, there is no generating of harmful NOx gas etc., the chemical-polishing liquid and the chemical-polishing approach which contain neither the fluorine which receives wastewater regulation, nor deleterious material can be offered, and it is very useful on industry.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158869

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸

C 2 3 F 3/06

識別記号

F I

C 2 3 F 3/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-330159

(22) 出願日 平成8年(1996)11月27日

(71) 出願人 000232656

日本表面化学株式会社

東京都新宿区市谷本村町2番11号

(72) 発明者 佐藤 孝彰

東京都新宿区市谷本村町2番11号日本表面
化学株式会社内

(72) 発明者 安田 聡

東京都新宿区市谷本村町2番11号日本表面
化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液および化学研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 有害なNO_xガスなどの発生がなく、しかも弗素及び有害物質などを含まない作業環境性、排水処理性の優れた鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液を提供する。また鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金表面に良好で均一な光沢性、平滑性を付与する化学研磨液及び化学研磨方法を提供する。

【解決手段】 過酸化水素85～200g/l、硫酸100～830g/lを成分とする酸性溶液と光沢強化剤を0.01～50g/lを含有する鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液。光沢強化剤は界面活性剤、アルコール又はエーテル、有機酸又はこの化合物からなる群から選ばれた1種又は2種以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化水素 85～200 g/l、硫酸 100～830 g/l を成分として含有する、鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液。

【請求項 2】 光沢強化剤として下記の (A)、

(B)、(C) の 1 種以上を 0.01～50 g/l 含有する請求項 1 に記載する鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液。

(A) カチオン系、ノニオン系、両性から選ばれた界面活性剤の 1 種以上。

(B) アルコール類又はエーテル類の 1 種以上。

(C) 有機酸又はその化合物の 1 種以上。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 の鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液を使用して、鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金を、処理温度 20～60℃及び処理時間 10 秒～10 分間処理することを特徴とする化学研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は 42 アロイに代表される鉄-ニッケル系合金、コバルトに代表される鉄-ニッケル-コバルト系合金を平滑性のある光沢面に付与する過酸化水素と硫酸を主成分とし、光沢強化剤を含有することを特徴とする化学研磨液及び化学研磨方法に関する。鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金は電子部品のリードフレーム材料や半導体素子材料に広く利用されてきている。これらの合金は電子部品として素材より加工し製造する場合、圧延、切断、パンチング等の機械加工時にバリや表面荒れ等が発生し、又、ガラス封着時の熱処理において酸化スケールが生成する為、後工程のメッキ、ボンディング、樹脂封止等で密着性不良や機能性低下が生ずる。この為、これらの後工程の前処理としてバフ研磨やパレル研磨などの機械研磨あるいは電気的溶解を利用する電解研磨が行なわれているが形状の複雑な品物や小さな品物あるいは変形しやすい品物に対しては、適用が困難であり、生産性も著しく低下する。従って、前処理としては化学研磨が主に利用され酸化スケールを除去し、かつバリを除去し光沢ある平滑面に仕上げている。

【0002】

【従来の技術】従来、鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液としては、塩酸、硝酸、酒石酸の混合液（特開昭 53-47335）、酢酸、硝酸、燐酸の混合液（特開昭 60-190581）が提案されている。しかしながらこれらの硝酸を含有する混合液では有害な NO_x ガスが発生するため、作業環境性に問題があり、これらの合金を良好光沢に研磨できないものであった。一方、過酸化水素を用いた処理液として、過酸化水素、有機酸又は無機酸にセレン化合物含

有を特徴とする化学的溶解液（特公昭 53-32768）、又、過酸化水素、弗酸及び／又は重弗酸イオンを含有する化学的溶解処理方法（特公昭 59-2748）が提案されている。しかしながら、これらの処理液では毒性の強いセレン化合物や排水規制の厳しい弗素を含有しているもので作業安全上、排水処理上好ましいものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこれらの従来の化学研磨液及び化学研磨方法の欠点である作業環境、排水処理性の改善を目的とするもので NO_x ガス等の有害ガスの発生がなく、排水処理に悪影響を与える弗素、有害物を含まない鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液及び化学研磨方法を提供するものである。更に、鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の表面に均一な光沢面を付与し、かつ平滑面に仕上げる化学研磨液及び化学研磨方法を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨において、作業環境や排水に悪影響を及ぼす硝酸、弗酸、弗化物、セレン化合物などを含まない環境にやさしい化学研磨剤および化学研磨方法を鋭意研究の結果、過酸化水素に従来では考えられない高い濃度の硫酸を含有することにより、従来と殆ど変わらない処理時間で化学研磨できることを見出し、更に光沢強化剤を添加することにより、従来と殆ど同等な光沢性、平滑性が得られることを見出した。

【0005】すなわち本発明に係わる化学研磨液は過酸化水素 85～200 g/l、硫酸 100～830 g/l を基本成分とする混合液よりなる鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液である。好ましくは、光沢強化剤として下記の (A)、(B)、(C) の 1 種以上を 0.01～50 g/l 含有する。さらに化学研磨方法として、処理温度 20～60℃、及び処理時間 10 秒～10 分で化学研磨することを特徴とする。

(A) カチオン系、ノニオン系、両性から選ばれた界面活性剤の 1 種以上。

(B) アルコール類又はエーテル類の 1 種以上。

(C) 有機酸又は化合物の 1 種以上。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の適用対象は鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨である。ここに鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金は通常含有される不純物量以上のクロムを含まない材料に限定される。他の金属は含有されても良いが、好ましくは通常の不純物レベル以下である。

【0007】本発明の鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッ

ケルコバルト系合金の化学研磨液の構成成分、有効成分量及び化学研磨方法を説明する。過酸化水素は85~200g/lが好ましく、更に好ましくは100~150g/lである。硫酸は100~830g/lが好ましく、更に好ましくは300~700g/lである。過酸化水素85g/l未満では完全に光沢研磨領域から外れることになり、無光沢の仕上がりになる。又200g/lを超えると過酸化水素の自然分解が多く、不安定な研磨液となる。硫酸100g/l未満では溶解量が増大し、光沢性が低下する。又830g/lを超えると過酸化水素の安定性が低下する。なお、このように硫酸を高濃度で使用することは従来まったく着想されなかったことは上に述べた通りである。

【0008】光沢強化剤は必須ではないが、対象とする被研磨材料と光沢強化剤の組み合わせによっては効果が期待できる。例えば、以下の実施例で述べるように、鉄-ニッケル系合金では限られた数の光沢強化剤が有効であるが、鉄-ニッケルコバルト系合金の場合にはより多くの光沢強化剤が有効に作用することが分かった。光沢強化剤の含有量は0.01~50g/lが好ましく、更に好ましくは0.1~30g/lである。光沢強化剤0.01g/l未満では光沢化に効果が劣り、50g/lを超えるとピンホールが発生し、平滑性が低下する。化学研磨の処理温度は20~60℃が好ましく、更に好ましくは30~50℃である。20℃未満では研磨速度が遅く良好な光沢が得にくく、60℃を超えると過酸化水素の安定性が低下する。処理時間は10秒~10分が好ましく、更に好ましくは30秒~5分である。10秒未満では研磨速度が遅く、良好な光沢が得にくく、10分を超えると表面が荒れ、光沢性が低下する。

【0009】〔界面活性剤(A)〕本発明では界面活性剤(A)としては次のものが使用できる。カチオン系界面活性剤としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキルトリメチルアンモニウムクロライド及びジアルキルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウムクロライドなどが挙げられる。

【0010】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンステアリルアミンなどのポリオキシエチレンアルキルアミン類、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレエートなどのポ

リオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレートなどのソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

【0011】両性界面活性剤としては、ジメチルアルキルベタイン型、アルキルグリシン型、アミドベタイン型、イミダゾリン型が挙げられる。

【0012】〔アルコール又はエーテル類(B)〕本発明で使用できるアルコール類(B)としては、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールなどの脂肪族一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの脂肪族二価アルコール、グリセリンなどの脂肪族三価アルコール、フェノール、キシレノール、クレゾールなどの芳香族一価アルコール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノンなどの芳香族三価アルコール、ピロガロールなどの芳香族酸化アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコールが挙げられる。エーテル類としてはエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

【0013】〔有機酸又はその化合物(C)〕本発明で使用できる有機酸又はその化合物(C)としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、アクリル酸、3-ブテン酸、メタクリル酸などの脂肪族モノカルボン酸類及びこの化合物、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸類及びこの化合物、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸などの脂肪族オキシカルボン酸類及びこの化合物、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸などの芳香族カルボン酸及びこの化合物、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、没食子酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸類及びこの化合物、メタンスルホン酸、エタンスルホ

ン酸などの脂肪族スルホン酸類及びこの化合物、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、フェノールスルホン酸などの芳香族スルホン酸類及びこの化合物が挙げられる。

【0014】【発明の作用】本発明の鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液は基本成分である硫酸を高濃度で使用することが特徴で、これによる特異的効果により、これらの合金表面を平滑ある光沢面に仕上げるものである。更に詳細には、本発明の化学研磨液は硫酸の高濃度での特有の粘性を利用し、平滑化、光沢化させるもので、この粘性から生ずる拡散型の抑制により、これらの合金の成分金属の選択的溶解が抑制され、均一な溶解を促がすことにより、光沢化、平滑化されると推定される。光沢強化剤はこれらの合金表面への吸着抑制作用又は化学研磨液への増粘化作用により、更に合金成分の溶解速度を調整するとともに、合金表面のミクロ的な凹部の溶解を抑制しつつ、ミクロ的な凸部を優先的に溶解させることにより、光沢性、平滑性を更に向上させると推定される。

【0015】本発明の鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液の基本成分は過酸化水素と硫酸から構成され、化学研磨作業時に NO_x ガス、塩化水素ガス、弗化水素ガス等の有害ガスが発生しないもので、又、排水規制をうける弗素、有害物が含有されない、作業環境及び排水処理性を改善しうる化学研磨液及び化学研磨方法である。

【0016】

【実施例】以下、本発明の効果を実施例・比較例について説明するが、これに限定されるものではない。

実施例 1～10、比較例 1～4

鉄-ニッケル-コバルト合金であるコパール製の電子部品、鉄-ニッケル合金である42アロイ板を試験片に用い、あらかじめアルカリ脱脂、水洗した後、表-1に示す本発明の硫酸と過酸化水素から成る各種組成の化学研磨液に表-1に示す処理温度、処理時間の条件で浸漬し、水洗、乾燥させ、表面光沢を目視判定する。

【0017】

【表1】

表-1

例	条件・ 組成 結果 番号	浴 組 成		温 度 (℃)	時 間 (秒)	評 価 結 果	
		過酸化水素 (g/l)	硫 酸 (g/l)			コパール	42アロイ
実 施 例	1	85	100	45	30	○	○
	2	165	135	45	30	●	○
	3	135	325	20	30	○	△
	4	135	325	45	30	●	○
	5	135	325	60	30	●	○
	6	115	510	45	10	△	○
	7	115	510	45	30	○	●
	8	115	510	45	120	○	●
	9	185	680	45	30	●	●
	10	200	830	45	30	●	●
比 較 例	1	60	100	45	30	×	×
	2	85	70	45	30	×	×
	3	230	50	45	30	×	×
	4	85	850	45	30	△	△

評価基準【●：平滑かつ良好光沢、○：良好光沢、△：半光沢、×：無光沢】

【0018】実施例 11～19、比較例 5～9
コパールの電子部品、42アロイ板を試験片に用い、あ

らかじめアルカリ脱脂、水洗した後、表-2に示す本発明の光沢強化剤添加有無の各種組成液に45℃で30秒

浸漬し、水洗、乾燥させ、表面光沢を目視判定する。評価結果を表-3に示す。

【0019】

【表2】

表-2

(単位: g/l)

組成成分 例組成番号	実施例									比較例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
過酸化水素	95	95	95	95	95	95	95	95	95	55	55	55	220	220
硫酸	110	110	110	110	110	110	110	110	110	65	65	65	850	850
ノニオン系界面活性剤 ^{*1)}		10									10			
カチオン系界面活性剤 ^{*2)}			5					5						
プロピレングリコール				15					15					
フェノール					1			1						1
リンゴ酸						30						30		
アクリル酸							5		5					

*1) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (三洋化成工業株式会社製ノニポール95)

*2) ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド (日本油脂株式会社製カチオンPB-40)

【0020】

【表3】

表-3

試験片 例組成番号	実施例									比較例				
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	5	6	7	8	9
コパール	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	△
42アロイ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	△

評価基準 [○: 平滑かつ良好光沢、○: 良好光沢、△: 半光沢、×: 無光沢]

【0021】

【発明の効果】本発明に係る鉄-ニッケル系合金又は鉄-ニッケル-コバルト系合金の化学研磨液及び化学研磨方法は、比較例に比べ、格段に優れた化学研磨効果を示し、これらの合金に対して良好な光沢性、平滑性を付与

する。また有害なNO_xガス等の発生がなく、排水規制をうける弗素や有害物等を含まない化学研磨液及び化学研磨方法を提供することができ、工業上非常に有益である。